



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94108094.3

[51]Int.Cl⁶

C07C 31/20

[43]公开日 1996年2月14日

[22]申请日 94.8.10

[71]申请人 中国石油化工总公司

地址 100029北京市朝阳区惠新东街甲6号

共同申请人 中国石油化工总公司石油化工科学研究院

[72]发明人 童立山 王海京 高国强 张新杰
冯薇荪 李向伟 邓景辉

[74]专利代理机构 石油化工科学研究院专利事务所

代理人 屈定秀

C07C 29/17

权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 1, 4-丁二醇的制备方法

[57]摘要

一种 1, 4-丁二醇的制备方法, 是以顺酐和 / 或琥珀酸酐为原料, 在通式为 $C_nZnCr_bM_cO_x$ 的催化剂存在下进行气相催化氢化反应制备 1, 4-丁二醇, 式中: $a=0.1-1.0$ 、 $b=0.1-5$ 、 $c=0.1-5$, 分别表示 Cu、Cr、M 的原子数, X 是为满足其它元素化合价要求所需要的氧原子数, M 是选自 IVB 族中的一种元素, 特别是 Zr 元素。其工艺条件是: 反应压力 3—9MPa, 反应温度 190—300℃, 酐液体体积进料空速 0.02—0.30 小时⁻¹、H₂/酐摩尔比为 150—500:1。本发明所述方法具有时空收率高、1, 4 丁二醇选择性好、稳定性好等特点。

权 利 要 求 书

1. 一种1,4-丁二醇的制备方法,是以顺酐和/或琥珀酸酐为原料,进行气相催化氢化反应制备1,4-丁二醇,其特征在于该方法包括如下过程:将通式为 $\text{Cu}_a\text{ZnCr}_b\text{M}_c\text{O}_x$ 的催化剂装填于固定床反应器中,经预处理后降至反应温度,通入溶解在溶剂中的顺酐和/或琥珀酸酐溶液,进行催化氢化反应制备1,4-丁二醇,其工艺条件是:反应压力3-9MPa,反应温度190-300℃,酐液体体积进料空速0.02-0.30小时⁻¹, H_2 /酐摩尔比为150-500:1、溶剂的用量为酐重量的0.4~5倍,从反应产物中分离出来的氢可以循环使用。

2. 根据权利要求1所说的制备方法, 其特征在于所说的溶剂为 C_1 - C_4 的饱和一元醇、 γ -丁内酯、二噁烷。

3. 根据权利要求1所说的制备方法, 其特征在于在催化剂通式 $\text{Cu}_a\text{ZnCr}_b\text{M}_c\text{O}_x$ 中, $a=0.1-10$ 、 $b=0.1-5$ 、 $c=0.1-5$,分别表示Cu、Cr、M的原子数,X是为满足其它元素化合价要求所需要的氧原子数,M是选自IVB族中的一种元素。

4. 根据权利要求1、3所说的制备方法,其特征在于M为Zr元素。

5. 根据权利要求1所说的制备方法, 其特征在于催化剂的预处理是指:将通式 $\text{Cu}_a\text{ZnCr}_b\text{M}_c\text{O}_x$ 的催化剂母体在氢气或用惰性气体稀释的氢气中,在0.1-2.0MPa压力下于150-300℃还原5-40小时。

6. 根据权利要求1所说的制备方法, 其特征在于反应压力为4-7MPa。

7. 根据权利要求1所说的制备方法,其特征在于反应温度为200-280℃。

8. 根据权利要求1所说的制备方法,其特征在于酐液体体积进料空速为0.04-0.30小时⁻¹。

9. 根据权利要求1所说的制备方法，其特征在于 H_2 /酞摩尔比为200-500:1。

10. 根据权利要求1所说的制备方法，其特征在于所说的固定床反应器可以是一个、二个或二个以上的反应器组成的串连反应器组。

说明书

1,4-丁二醇的制备方法

本发明涉及1,4-丁二醇的制备方法,具体地说是以顺酐和/或琥珀酸酐为原料进行气相催化氢化反应制备1,4-丁二醇的方法。

1,4-丁二醇是一种重要的基本有机化工原料,主要用于生产聚对苯二甲酸二丁酯(PBT)、聚氨酯、 γ -丁内酯、四氢呋喃和增塑剂。

通常,1,4-丁二醇是以乙炔和甲醛为原料,在高压下合成,也可以由 γ -丁内酯加氢或四氢呋喃水解制得。随着丁烷氧化制备马来酸酐技术的发展,八十年代以来,采用非贵金属混合氧化物为催化剂,从顺酐直接气相氢化制造1,4-丁二醇的方法。已取得明显进展,例如,日本专利平2-25434公开了用Cu-Zn混合氧化物为催化剂,由顺酐制备1,4-丁二醇的方法,顺酐转化率为100摩尔%,1,4-丁二醇的选择性达79摩尔%,该方法的不足是:顺酐液体体积进料空速(LHSV)不高,约 0.03小时^{-1} ,反应稳定性不好,连续运转周期不足100小时。日本专利平2-233632公开了一种用Cu-Mn混合氧化物为催化剂,由顺酐制备1,4-丁二醇的方法,顺酐转化率为100摩尔%,1,4-丁二醇选择性达95摩尔%,但LHSV只有约 0.03小时^{-1} ,当以 γ -丁内酯为溶剂,LHSV为 0.06小时^{-1} 时,1,4-丁二醇选择性仅为67摩尔%,也没有给出反应可连续运转的时间。

本发明的目的是提供一种以顺酐和/或琥珀酸酐为原料,使用非贵金属催化剂,在较高LHSV条件下、在较长时间范围内连续进行气相催化氢化反应制备1,4-丁二醇的方法。

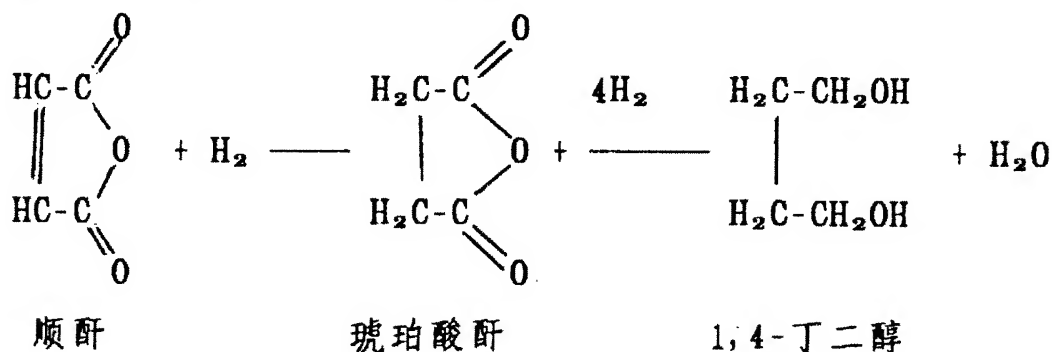
本发明所用的催化剂是按照申请号为94105927.8的中国专利申请所述方法制得的通式为 $\text{Cu}_a\text{ZnCr}_b\text{M}_c\text{O}_x$ 的非贵金属催化剂,其中 $a=0.1-10$ 、 $b=0.1-5$ 、 $c=0.1-5$,分别表示Cu、Cr、M的原子数,X是

为满足其它元素化合价要求所需要的氧原子数, M是选自IVB族中的一种元素, 最好是Zr元素, 其制备步骤包括:

(1) 将Cu、Zn、Zr盐以及铬酸酐按照该催化剂的组成比例溶解在脱离子水中, 制成混合物浓度为20~50m%的溶液, 在搅拌下与碱混合, 发生共沉淀作用, 控制溶液的pH值=5-7, 过滤、洗涤, 于100-120℃干燥10-15小时, 在350-500℃焙烧20-30小时, 然后成型、制得催化剂母体;

(2) 取反应需要量的催化剂母体装填在固定床反应器中, 在氢气或用惰性气体稀释的氢气中, 在0.1-2.0MPa压力下于150-300℃还原5-40小时。

本发明所述方法, 其工艺过程是: 催化剂经还原预处理后, 将反应器温度降至反应温度, 然后向反应器内通入溶解在溶剂中的顺酐和/或琥珀酸酐溶液和氢气进行催化氢化反应, 即可制得1,4-丁二醇。以顺酐为反应原料时, 其反应式如下:



其工艺条件是: 反应压力3-9MPa、最好是4-7MPa; 反应温度190-300℃、最好是200-280℃; 酐液体体积进料空速0.02-0.30小时⁻¹、最好是0.04-0.30小时⁻¹; H₂/酐摩尔比为150-500:1、最好是200-500:1。

由于顺酐在常温下为固态,为便于输送,通常将顺酐溶解在溶剂中进料,常用的溶剂有 C_1 - C_4 饱和一元醇、醚、 γ -丁内酯、二恶烷等,溶剂的用量通常酐为重量的0.4-5倍。

本发明提及的固定床反应器可以是一个、二个或二个以上的反应器组成的串联反应器组。从反应产物中分离出来的氢气可以循环使用。

完成本发明的反应方式可以是间歇的,半连续的,但最经济的方式还是连续反应方式,即固定床反应方式。

本发明所述方法具有时空收率高(即酐液体体积进料空速高)、1,4-丁二醇选择性高等特点,如本发明所述方法,在以 γ -丁内酯为溶剂时,在LHSV为 0.1小时^{-1} 的条件下,1,4-丁二醇的产率很高,达90摩尔以上,而已有技术在LHSV为 0.06小时^{-1} 的条件下,1,4-丁二醇的选择性只有67摩尔%,只有当LHSV下降到 0.03小时^{-1} 时,1,4-丁二醇的选择性才能提高到90摩尔%以上。

本发明所述方法的另一特点是:连续运转周期长,达1000小时、此时1,4-丁二醇的选择性仍然很高,失活催化剂可在反应器内再生后重复使用,再生温度不大于 300°C 。

下面的实施例将对本发明作进一步说明。

实例1-3

催化剂的制备及预处理:按照申请号为94105927.8的中国专利申请中例1所述方法,将261克硝酸铜(化学纯,北京化工厂),298克硝酸锌(化学纯,北京化工厂),116克铬酸酐(化学纯,北京化工厂),134克硝酸锆(化学纯,北京化工厂)溶于1000毫升脱离子水中,在搅拌下与氨水混合,控制 $\text{pH}=6\pm 1$,生成沉淀,过滤、洗涤,于 $110\pm 10^{\circ}\text{C}$

干燥12小时，在 $400 \pm 50^\circ\text{C}$ 焙烧24小时，成型、制成粒度为 $\phi 2.5$ 毫米 $\times 2$ 毫米的催化剂母体，其耐压强度为 100 ± 50 牛顿/厘米。取62.5毫升该催化剂母体装入内径为 $\phi 23$ 毫米、长1000毫米的不锈钢管式反应器中，用氮气吹扫反应系统，并将反应系统充压到1MPa，然后以2.5立升/分流量通入用氮气稀释的氢气，氢气浓度由2Vol%逐渐提高到100Vol%，同时，将反应器由室温提升到 $295 \pm 5^\circ\text{C}$ ，进行催化剂还原，平均升温速度不大于 $20^\circ\text{C}/\text{小时}$ ，总还原时间约40小时。

催化加氢反应：将反应器降至反应温度，向反应器通入顺酐-正丁醇溶液（顺酐：工业级，天津中和化工厂；正丁醇，工业级，市售），按表1所列条件进行反应，将反应产物进行色谱分析，结果见表1。

注：耐压强度测定法：RIPP 25-90（参看杨翠定等人编写的“石油化工分析方法”，科学出版社）。

表1

反应条件和结果			实例编号	1	2	3
反应条件	温度 $^{\circ}\text{C}$			228	233	241
	压力 (MPa)			7	7	7
	LHSV (小时 $^{-1}$) *			0.10	0.15	0.19
	H_2 /酞摩尔比			300:1	300:1	300:1
	醇酞摩尔比			2.5:1	2.5:1	2.5:1
反应结果	转化率 (摩尔%)			95	100	100
	选择性 (摩尔%)	四氢呋喃		4	5	6
		n-丁醇		4	9	7
		γ -丁内酯		26	26	29
		1,4-丁二醇		66	60	58

* 注: LHSV是指顺酐液体体积进料空速。

实例4

催化剂、反应原料及反应装置同实例1, 控制反应压力为7MPa、LHSV为0.1小时⁻¹、H₂/酐摩尔比为350:1, 累计运转1000小时以上, 反应结果见表2。

表2

累计运转时间(小时)	反应温度(°C)	转化率(摩尔%)	选择性(摩尔%)			
			四氢呋喃	n-丁醇	γ-丁内酯	1,4丁二醇
72	219	100	16	0	12	72
300	220	100	13	4	13	70
515	220	100	11	3	14	72
704	219	100	10	3	16	71
829	220	99	11	1	18	70
1003	222	95	14	2	21	63

实例5

采用实例4所述催化剂，反应原料和反应装置，但是，催化剂已使用1859小时，催化剂表面铜晶粒已明显增大，导致催化剂活性下降。将反应器降至室温，在1MPa、空气的气体体积进料空速为2400小时⁻¹条件下将反应器提温至295±5℃，其中150-200℃范围内，平均升温速度10℃/小时，然后以纯氧逐渐取代空气，继续氧化14小时，总氧化时间约54小时，然后按实例1方法将催化剂还原，并进料反应，反应结果列于表3。

表3

催化剂	温度 (℃)	压力 (MPa)	H ₂ /酐 (摩尔)	LHSV (小时 ⁻¹)	转化率 (摩尔%)	选择性(摩尔%)		
						THF	GBL	1,4-BD
再生前	236	7	350	0.1	93	15	33	52
再生后	219	7	350	0.1	100	9	19	72

注：(1) LHSV：顺酐液体体积进料空速；

(2) THF：四氢呋喃；

(3) GBL：γ-丁内酯；

(4) 1,4-BD：1,4-丁二醇。

由例1-4可以看出：本发明所述方法具有时空收率高（即顺酐液体体积进料空速高）、1,4-丁二醇选择性高等特点。

由例4、5可以看出:本发明所述方法运转周期长,达1000小时以上,催化剂失活后可在反应器内再生后重复使用,再生温度低,不大于300℃。

实例6

取粒度为26-50目按实例1方法制备的催化剂母体2.7毫升,装入内径为10毫米、长度为500毫米的不锈钢管式反应器中,用氮气吹扫反应系统,并充压到2MPa,然后以30立升/小时流量向反应器通入氢气、同时以平均升温速度为50℃/小时的速度将反应器由室温升到280℃,并在280℃保持2小时,将反应器降温,向反应器中通入顺酐和γ-丁内酯的混合物(顺酐与γ-丁内酯的摩尔比为1:1),在反应温度为230℃、反应压力为6MPa、顺酐液体体积进料空速为0.1小时⁻¹, H₂/酐摩尔比为410:1的条件下进行反应,取样进行色谱分析,结果见表4。

表4

连续运转 时间(小时)	转化率 (摩尔%)	选择性(摩尔%)		
		四氢呋喃	n-丁醇	1,4-丁二醇
69	100	7	2	91
93	100	7	2	91
106	100	7	2	91
115	100	7	2	91
124	100	7	2	91
139	100	7	2	91

由表4可以看出,本发明所述方法,以 γ -丁内酯为溶剂时,1,4-丁二醇的产率很高,可达90摩尔%以上,而已有技术以 γ -丁内酯为溶剂时,在LHSV为 0.06小时^{-1} 的条件下,1,4-丁二醇的选择性只有67摩尔%。